

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ ԱՆՆԱ ԲԵՆԻԱՄԻՆԻ

**ԲՈՐԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԵԳՈՑԱՑՄԱՆ ԵՎ
ՄԻԿՐՈՇԵՐՏԱՎՈՐՄԱՆ ԵՐԵՎՈՒՑԹՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ԵՎ
ՑԱՐԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԵՎ
ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄ**

«Անօրգանական նյութերի տեխնոլոգիա» մասնագիտությամբ (Ե.17.01)
տեխնիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման
ատենախոսության

Մ Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր

ԵՐԵՎԱՆ 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ АРМЕНИИ

МАТЕВОСЯН АННА БЕНИАМИНОВНА

**ИЗУЧЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ И МИКРОЛИКВАЦИОННОЙ ОБЛАСТЕЙ
АЛЮМОБОРАТНОЙ СИСТЕМЫ $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ И РАЗРАБОТКА
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СТЕКОЛ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 05.17.01 "Технология неорганических веществ"

ЕРЕВАН 2016

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Հայաստանի պետական
ճարտարագիտական համալսարանում

Գիտական ղեկավար՝ տ.գ.դ., պրոֆեսոր Կնյազյան Ն.Բ.

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ տ.գ.դ. Համանյան Մ. Գ.
տ.գ.թ., դոցենտ Պողոսյան Մ. Ա.

Առաջատար կազմակերպություն՝ ՀՀ ԳԱԱ Ֆիզիկայի կիրառական պրոբլեմների
ինստիտուտ

Պաշտպանությունը կայանալու է «26» դեկտեմբերի 2016թ., ժամը 14⁰⁰

Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարանում գործող ԲՈՂ-ի
«Քիմիական տեխնոլոգիաներ» 057 մասնագիտական խորհրդի նիստում: Հասցեն՝
0009, Երևան, Տերյան փ., 105:

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀԱՊՀ-ի գրադարանում:
Սեղմագիրն առաքված է «25» նոյեմբերի 2016թ.

մասնագիտական խորհրդի
գիտական քարտուղար, ք.գ.թ., դոցենտ՝ Անտոնյան Ս.Բ.

Тема диссертационной работы утверждена в Государственном инженерном
университете Армении

Научный руководитель: д.т.н., профессор Князян Н.Б.

Официальные оппоненты: д.т.н. Амамчян М.Г.
к.т.н., доцент Погосян М.А.

Ведущая организация: Институт прикладных проблем физики НАН РА

Защита диссертации состоится “26” декабря 2016г в 14⁰⁰ на заседании
специализированного совета 057 "Химические технологии" ВАК РА, при НПУА по
адресу: 0009, г.Ереван, ул. Геряна, 105.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НПУА.
Автореферат разослан "25" ноября 2016г.

Ученый секретарь
специализированного совета к.т.н., доцент

Антонян С.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Развитие светотехники, оптического приборостроения привели к созданию новых стеклообразных материалов, отличающихся высокой чувствительностью к действию излучения, используемых как оптические среды в разных областях техники.

Среди большого количества стекол повышенной светочувствительностью отличаются фотохромные стекла, которые в наши дни получили большое распространение и используются в качестве светочувствительных, фильтрующих, защитных и записывающих материалов в оптике и микроэлектронике.

Отличительной особенностью фотохромных стекол является их способность обратимо изменять свои спектральные характеристики – светопропускание, оптическую плотность в видимой области спектра при воздействии ультрафиолетового или коротковолнового излучения. Наиболее перспективны фотоситаллы, которые получают направленной кристаллизацией стекол определенного состава, которые наряду с фотохромностью отличаются высокими механическими и термическими свойствами, химической стойкостью.

Эффект фотохромизма в стеклах можно получить: а) возбуждением УФ-излучения на стекло, отличающееся дефектом структурной сетки, особенно количеством вакансии немостикового атома кислорода, б) введением активаторов в матричное стекло и за счет эффекта клетки, препятствующего уходу продуктов фотохимической реакции, процесс становится обратимым-фотохромным, а релаксационные процессы происходят с высокой скоростью. При воздействии УФ излучения возбужденные электроны захватываются дефектами структурной сетки и образуют центры окраски, способные поглощать излучения видимой области спектра ($\approx 575\text{-}580\text{нм}$). Положение максимумов полосы наведенного поглощения зависит от состава стекла. Фотохромные стекла, активированные галогенидами тяжелых металлов, являются гетерофазными системами, состоящими из аморфной матрицы и светочувствительной кристаллической фазы. Фотохимический процесс протекает в межтетраэдрическом объеме структуры стекла и полностью обратим, а релаксационные процессы происходят с высокой скоростью.

Наиболее перспективны фотохромные стекла, где фотохромный эффект образуется за счет фотолиза галогенидов тяжелых металлов, типа AgCl , CuCl , и т.д. Указанные светочувствительные соединения образуют при варке стекол дисперсную фазу, равномерно распределенную по всему объему стекла. Характерно, что многократное повторение циклов потемнение-релаксация не приводит к эффекту усталости.

Цель и задачи работы: Целью диссертационной работы является изучение оксифторидных алюмообратных стекол, которые могут использоваться в качестве основы для синтеза фотохромных стекол и прозрачных стеклокристаллических материалов, а также выявление связи между микроликвационной структурой и фотохромными свойствами стекол.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

- Исследование области стеклообразования системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ и диаграммы состояния системы в этой области
- Изучение влияния LiF на кристаллизационную способность и на структурные особенности
- Изучение теплофизических и оптических свойств стекол и интерпретирование их

особенностей, связанных с координационными изменениями $\text{VO}_3 \leftrightarrow \text{VO}_4$, $\text{AlO}_6 \leftrightarrow \text{AlO}_4$ в структуре стекол.

- Выявление микроликвационной области стекол и изучение влияния микроструктуры на фотохромные свойства стекол и стеклокристаллических материалов.
- Разработка легкоплавкого фотохромного стекла и прозрачного стеклокристаллического материала с низким ТКЛР ($40\text{-}45 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) и высокой микротвердостью (550 кгс/мм^2).

Научная новизна работы: заключается в том, что,

- Впервые изучены фазовая диаграмма и диаграмма стеклообразования бинарной системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ и трехкомпонентной системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$. Выявлены фторсодержащие два соединения с их полями кристаллизации и 3 эвтектических соединения. Выявлена область стабильного расслаивания в области, богатой фторидом лития и область метастабильной ликвации при содержании LiF 30-50 мол%. Установлены общие закономерности образования стекол при введении катиона модификатора.
- Структурными исследованиями объяснены экстремумы и перегибы на зависимостях свойств стекол от состава, основные представления о координационных изменениях боратных и алюминатных группировок в структуре стекла, с увеличением содержания фторида лития.
- Показана целесообразность использования алюмоборатных стекол с микроликвационной структуры в качестве основы для получения фотохромных стекол системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$.
- Изучены и обоснованы оптимальные условия синтеза стекол и стеклокристаллических материалов в области метастабильной ликвации стеклообразования.

Практическая ценность работы

- На основе изученной системы выявлена область с микроликвационной структурой, которая может служить как основа для выбора составов и синтеза фотохромных легкоплавких стекол.
- Разработано фотохромное стекло ($t_g=410^\circ\text{C}$) и на его основе фотохромный ситалл с низким ТКЛР $40\text{-}45 \cdot 10^{-1} \text{ K}^{-1}$ и высокой микротвердостью 550 МН/мм^2 .
- Разработан технологический режим двухступенчатой термообработки (450°C и 650°C) без введения катализаторов кристаллизации для получения фотоситаллов.

Апробация результатов. Основные положения диссертационной работы докладывались на научно-технических конференциях профессоров и преподавателей, научных работников и аспирантов ГИУА (2006 г.) на Международной конференции по химии и химической технологии (2007, 2010, 2013 г.г.), на Международном конгрессе по стеклу (Страсбург, 2007 г.), на Конференции Армянского химического общества (2008, 2010 г.г.) на Международном конгрессе по стеклу (Чехия, 2013 г.)

Публикации: По результатам выполненного исследования опубликовано 7 научных работ (5 научных статьи, 1 материал конференции, 1 патент)

Структура и объем работы: Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка использованной литературы из 132 наименований. Работа изложена на 130 страницах, содержит 32 рисунка, 4 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическое значение работы.

Первая глава (литературный обзор) состоит из пяти частей, где рассматриваются структурные особенности боратных, алюмоборатных стекол, координационные изменения (борная и алюмоборная аномалия) структурных группировок, и, как следствие всего этого, явления стеклообразования и метастабильной ликвации в боратных и алюмоборатных системах. Рассмотрены структурные изменения в алюмоборатных стеклах при введении в состав ионов щелочных металлов, практические составы фторсодержащих боратных и алюмоборатных стекол. А также приведены сведения о фотохромных стеклах, их отличительные особенности, а также некоторые данные о зависимости фотохромного эффекта от микроликвационной структуры стекол. Обоснован выбор оксифторидной системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ как основа для разработки фотохромных легкоплавких стекол и стеклокристаллических материалов с низкими значениями теплового коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и высокой микротвердостью.

Во второй главе приводится методика синтеза стекол, исследования области стеклообразования и кристаллизационной способности стекол. В качестве сырьевых материалов использовались реактивы H_3BO_3 , Al_2O_3 , LiF марок “ХЧ” и “ОСЧ”. Оптимальный температурно-временной режим варки стекол исследованной системы определялся методом ДТА. Стекла варились на 200 ± 20 °С выше температуры ликвидуса системы, время варки- в зависимости от количества сваренной стекломассы составляла 30-45 мин. Варка стекол осуществлялась в платиновом тигле при температурах 900 - 1350°С.

Стеклообразование определялось визуально, а также бинокулярным микроскопом БМП, отливкой 15-20г расплава на холодную металлическую плиту, со скоростью охлаждения расплава $\approx 10K \cdot c^{-1}$. Составы стекол, кристаллизовавшихся поверхностно в виде корки или пленки, относились к границе стеклообразования.

Кристаллизационная способность стекол определялась методом ДТА. Для количественной оценки кристаллизационной способности (КС) стекол был принят температурный интервал кристаллизации $\Delta T_{кр}$, определяемый по кривым ДТА порошков стекол, а также теплота перехода (ΔH) процесса кристаллизации стекла.

ИК спекроскопическое исследование стекол и продуктов их кристаллизации проводилось на приборе UR-20 в диапазоне 400-1500 cm^{-1} .

Рентгенографическое исследование проводилось по порошковому методу при комнатной температуре на дифрактометре URD-63 с $CuK \alpha$ излучением. Использовалось излучение ($\lambda=1.542\text{Å}$), отфильтрованное через Ni фильтр. Скорость регистрации составляла 2°/мин.

Сканирующая электронная микроскопия проводилась на сканирующем микроскопе (SEM) VEGA TS 5130MM. Микроаналитическая система INCA Energy 300. Угол выхода рентгеновского излучения 45°, увеличение: 200x-1000x. Вакуум: 5x10⁻⁵ тор.

Электронномикроскопическое исследование стекол проводилось на электронном микроскопе УМВ-100К методом угольно-платиновых реплик со свежих сколов образцов при увеличении x17200.

Светопропускание и фотохромные свойства: скорость потемнения и просветления, величина оптической плотности определялись на спектрофотометре СФ-26. В качестве источника активирующего излучения применялась ртутная лампа ДРШ-250 (мощность - 300Вт).

Дериватографические исследования термических эффектов при нагревании шихт, характеристических температур стекол, кристаллизации и плавления смесей в системе $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ проводились на дериватографе Q-1500 в платиновом тигле, эталон - Al_2O_3 . Скорость нагрева составляла $5-10^\circ/мин$, навеска = 1-1.2 г.

Плотность стекол (d) определялась методом гидростатического взвешивания полированных образцов в дистиллированной воде. Воспроизводимость результатов различных варок составляла $\pm 3 \cdot 10^{-3} г/см^3$.

Измерение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стекол и ситаллов проводили на кварцевом dilatометре ДКВ-4 в динамическом режиме при скорости нагрева $3-5^\circ/мин$. Точность измерений в интервале температур $20-300^\circ C$ составляла $\pm 3 \cdot 10^{-7} град^{-1}$.

Микротвердость стекол определялась методом вдавливания пирамиды Виккерса на приборе ПМТ-3.

Вязкость стекол в интервале температур размягчения исследовалась методом вдавливания на вискозиметре ПФ-41 отградуированного по эталонному стеклу К-8. Температура определялась с точностью $\pm 0.5^\circ C$, время термостатирования составляло 30 мин.

В третьей главе представлены результаты исследования диаграмм стеклообразования и состояния систем B_2O_3-LiF и $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$, области метастабильной ликвации, а также результаты исследования структуры закристаллизованных стекол методами ДТА, РФА, ИК спектроскопии и электронной микроскопии.

Область образования стекол и диаграмма состояния системы в области стеклообразования тройной системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ приведены на рис 1.

Стабильная ликвация, имеющая место в бинарной системе B_2O_3-LiF в области высокого содержания фторида проявляется также в тройной системе. При содержании фторида менее 30-50 мол% стабильная ликвация стекол переходит в метастабильную форму и область прозрачных стекол ограничивается образованием опалесцирующих и глушеных стекол (рис.2). В области образования стекол выявлены три тройных эвтектик и поле кристаллизации нового фторсодержащего инконгруэнтно плавящегося соединения $LiAl_2O_3B_2O_6F$ ($t_{пл} = 760^\circ C$).

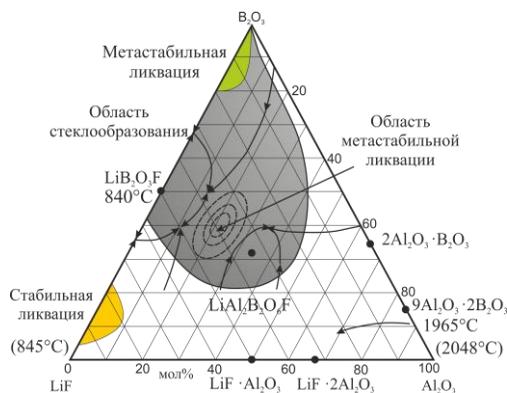


Рис 1 Диаграмма состояния и область стеклообразования системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$

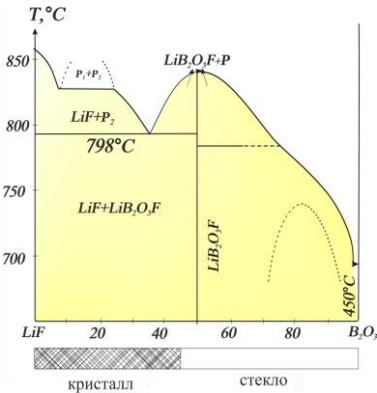


Рис 2 Диаграмма состояния системы B_2O_3 -LiF

область стабильной ликвации с $t \approx 862^\circ C$. плавящегося соединения LiB_2O_3F ($t_{пл} = 840^\circ C$). Отсутствие стеклообразования при концентрации $LiF > 55\%$ связано как с резким увеличением кристаллизационной способности расплавов, так и с низкой вязкостью расплавов, близких к солевым системам. Характерно для этой системы явление повышения температуры ликвидуса при введении в исходный B_2O_3 фторида лития. Сказанное связано с координационными переходами $VO_3 \rightarrow VO_4$ при введении катиона модификатора. Область метастабильной ликвации определялась по значению температур образования опалесценции, и ее положение подтверждалось повторными экспериментами.

На рис.3. представлены зависимости температуры ликвидуса (T_L) и температуры ликвации ($T_{лик}$) от состава стекол по разрезу с постоянным содержанием $Al_2O_3 = 20$ мол%.

Ассиметричность купола ликвации ($T_{лик}$) свидетельствует о неодинаковой температурной зависимости взаимной растворимости компонентов. Как видно из рисунка, растворимость LiF в алюмоборате монотонно растет до $550^\circ C$, при которой она достигает максимального значения.

Исследовались стекла, содержащие от 20 до 28.5 мол% Al_2O_3 , которые подвергались двухступенчатой термической обработке. Температуры термообработки выбирались в интервале экзотермического эффекта, отвечающего низкотемпературной кристаллизации стекла. Выявлено, что при низком содержании LiF (до 12 мол%)

Наибольшей смешиваемостью характеризуются составы, прилегающие к линии, отвечающей соотношению $Al_2O_3/LiF = 1:1$. Составы, содержащие более 45 мол% Al_2O_3 при температурах синтеза $1400^\circ C$, не стеклуются из-за резкого повышения температуры ликвидуса системы.

В бинарной системе B_2O_3 -LiF стекла образуются от B_2O_3 до 58% LiF. В богатой B_2O_3 области системы расположена область метастабильной ликвации, которая на линии ликвидуса проявляется s-образной кривой. В системе образуется один эвтектический состав с содержанием 65 мол% LiF (за областью стеклообразования). В богатой LiF области системы от 78-93 мол% фторида лития образуется относительно широкая

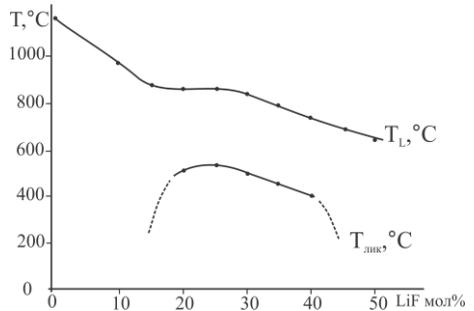


Рис.3 Зависимости T_L и $T_{лик}$ от состава стекла

первичной фазой является фторборат лития $\text{LiF} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, а при дальнейшей термообработке выделяется боралюминат $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

На рис 4 а) представлена микроструктура стекла состава B_2O_3 -50 мол%, Al_2O_3 -20

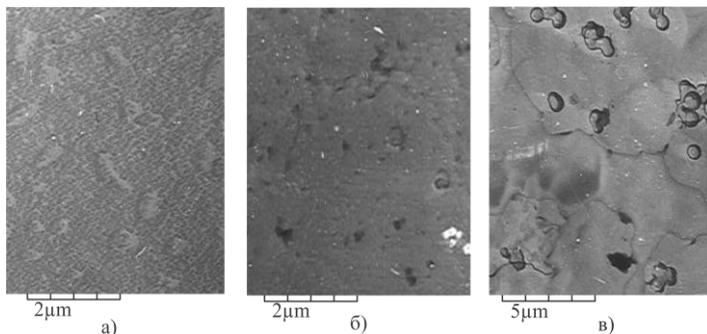


Рис 4. Микроструктура стекла состава- B_2O_3 -50мол% Al_2O_3 -20мол%, LiF -30мол% а - без термообработки; б - термообработка при 650°C , 0,5ч; в - термообработка при 650°C , 2ч

мол%, LiF -30мол%, расположенного под куполом температуры ликвации при ее максимальном значении без термообработки. Исходное стекло имеет микроликвационную структуру, приобретенную в процессе охлаждения расплава. Размеры каплеобразных областей в матричном стекле достаточно велики (от 0.5 до 1,5 мкм), на аморфную природу которых указывает отсутствие дифракционных пиков на рентгенограмме исходного стекла. Термообработка при 650°C приводит к увеличению диспергированных областей, а при длительной термообработке начинается выделение кристаллов (рис. 4в). По размерам неоднородностей можно заключить, что неоднородная структура возникает вследствие метастабильной ликвации в системе и с увеличением концентрации фторида меняется характер неоднородностей – каплевидная структура сменяется структурой, характеризующейся наличием микрокристаллов.

На рис. 5 представлены изображения поверхностей и приведены результаты спектрального анализа на различных участках образцов стекол. Видно, что концентрация элементов и их распределение в исходных стеклах в различных точках значительно отличаются. Более сильное различие в составах связано с распределением элемента алюминия. Следовательно, можно предположить, что микроликвационное разделение исходного стекла связано с несовместимостью боратных и алюминатных групп при низком содержании LiF . Из результатов анализа видно, что матричная фаза обогащается алюминием, а капельная фаза - бором, она более легкоплавкая, и при термической обработке процесс кристаллизации происходит с низким активационным барьером. ИК спектры стекол отражают внутренние колебания структурных групп, где центральный атом с низким координационным числом окружен лигандами (в исследованных нами стеклах таковыми являются кислород и фтор). Анализ ИК спектров поглощения исследованных стекол (рис.6) системы $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{LiF}$ показал, что проявляются полосы поглощения, характерные для состояния бора в тройной (BO_3) и в четверной координации (BO_4).

Полосы поглощения с максимумами в диапазоне $1360 \div 1150 \text{ см}^{-1}$ вместе с полосой в области 700 см^{-1} относятся к проявлению колебаний связей В-О в треугольниках BO_3 , а с максимумами в диапазоне $1100 \div 800 \text{ см}^{-1}$ к колебаниям связей В-О в тетраэдрах BO_4 .

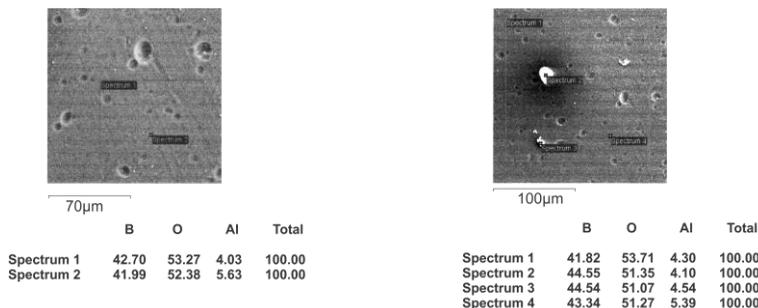


Рис 5. Изображение поверхностей стекол состава: мол% B_2O_3 -80, Al_2O_3 -10, LiF- 10. (540x) и (1000x) точки на них, в которых проводился и спектральный анализ

Область $700 \div 400 \text{ см}^{-1}$ связана с проявлением деформационных колебаний В-О и связей Li-O(F).

В спектрах литийборатных стекол, содержащих 10% и более LiF, наряду с полосами поглощения BO_3 и BO_4 групп, наблюдаются новые полосы: сравнительно узкая 1705 см^{-1} и широкая с центром 950 см^{-1} . С увеличением LiF в стекле происходит рост интенсивности этих полос, а в составе стекла $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{LiF}$ практически эти полосы сливаются. Наблюдается также в области $1400\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ сужение полос и в спектре стекла состава $\text{B}_2\text{O}_3=70$ мол% LiF=30 мол% наблюдаются три интенсивные полосы поглощения. Полоса 1230 см^{-1} убывает по интенсивности и практически исчезает при содержании 30% LiF. Уменьшается также интенсивность полос поглощения при $700\text{-}530 \text{ см}^{-1}$. Характерным в этих спектрах является появление поглощения с максимумом в 430 см^{-1} , интенсивность которого с увеличением LiF растет. Наиболее существенные изменения происходят со стеклами, содержащими от 30-50 мол% LiF. Увеличение полос поглощения в области 1350 см^{-1} и его смещение в высокочастотную область до 1420 см^{-1} указывает на увеличение концентраций BO_3 группировок. Колебаниям связей Li-O(F) в сетке стекла приписывается полоса с максимумом 460 см^{-1} , растущая по интенсивности по мере увеличения LiF в стекле. Частота этой полосы указывает на то, что оксифторидные группы лития в структуру стекла входят в виде $\text{Li}(\text{O}, \text{F})_4$ групп. Валентные колебания атомов в алюмоокислородных группах проявляются в области $870 \div 650 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Al}(\text{O}, \text{F})_4$ и в области $650 \div 400 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Al}(\text{O}, \text{F})_6$. Учитывая преимущество алюминия с бором строить свои полиэдры, введение и увеличение Al_2O_3 при эквимоклекулярной замене фторида, происходит смещение полос поглощения колебаний B_2O_3 в область высоких частот. При содержании Al_2O_3 40 мол%, практически исчезает область поглощения BO_4 групп, а в области $950\text{-}800 \text{ см}^{-1}$ проявляется поглощение с максимумом при 900 см^{-1} , интенсивность, которого с увеличением оксида алюминия

увеличивается. Таким образом, можно считать, что прекращение стеклообразования связано с несовместимостью VO_3 и $\text{Al}[\text{O},\text{F}]_4$ группировок образовать единый пространственный каркас.

В четвертой главе приведены исследования физико-химических свойств стекол

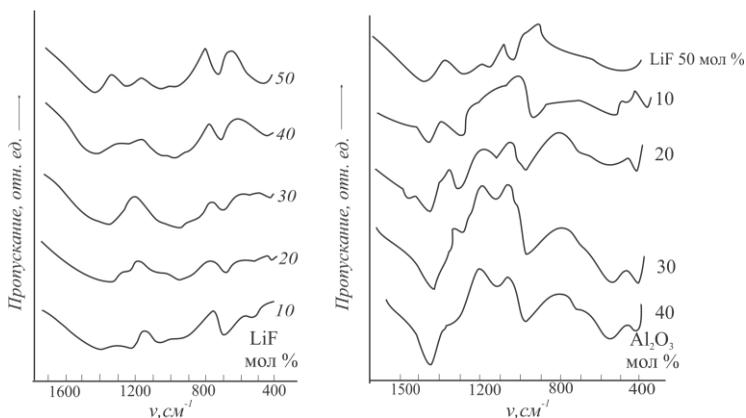


Рис.6 ИК спектры поглощения стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{LiF}$ и по разрезу $\text{B}_2\text{O}_3 = 50$ мол%.

системы $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{LiF}$. Литийсодержащие стекла отличаются низкими значениями плотности и в ряде случаев значение мольного объема не может служить мерой компактности упаковки структуры. Особенностью структуры стекол является также возможность основных стеклообразующих оксидов (B_2O_3 и Al_2O_3) входить в мотив структуры в двух координационных состояниях, что усложняет однозначную оценку влияния вводимых компонентов на значения плотности и мольного объема стекла. На рис. 7 приведены зависимости плотности и мольного объема стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{LiF}$ от состава по разрезам с постоянным содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ и 20 мол % и системы $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{LiF}$. Видно, что плотность, которая характеризует количественное содержание массы стекла в единице объема, с увеличением концентрации LiF увеличивается. Замедленное повышение плотности стекол до 25% LiF объясняется аддитивным влиянием двух процессов, происходящих в структуре стекла: координационными изменениями $\text{VO}_3 \rightarrow \text{VO}_4$, приводящими к уплотнению структуры, и второй – образованием концевых связей фтора, приводящих к разрыву пространственной структуры стекла. Резкий подъем кривых в области содержания LiF 25-50 мол%, объясняется превалированием процесса координационных переходов. Прекращение роста плотности стекол связано со снижением количества VO_4 группировок за счет обратных координационных изменений $\text{VO}_4 \rightarrow \text{VO}_3$ в области высокого содержания модификатора. В сложных стеклообразных системах мольный объем может служить мерой компактности упаковки структурных единиц. Увеличение в стекле концентрации LiF приводит к уменьшению мольного объема, что связано с увеличением плотности упаковки боратных, алюминатных и литиевых оксифторидных структурных групп.

Наблюдается практически линейное снижение мольного объема, что связано с образованием в структуре стекла $\text{Li}[\text{O},\text{F}]_4$ групп за счет донорно-акцепторного взаимодействия атомов лития с кислородом и фтором и вхождением в анионный каркас

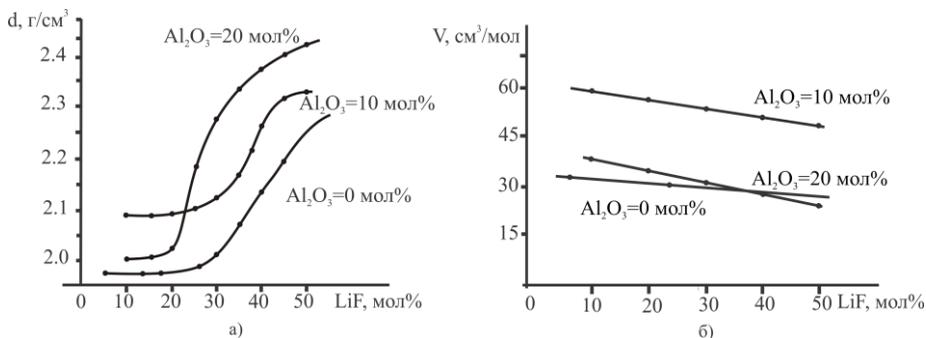


Рис.7 Изменение плотности d (а) и мольного объема V (б) стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$

стекла. На рис. 8 представлены зависимости ТКЛР и температуры стеклования (T_g) стекол по исследованным разрезам. Прежде всего, обращает на себя внимание четко выраженный минимум при содержании ~ 30 мол % LiF. Введение лития в стеклообразный борный ангидрид уменьшает ТКЛР на ~ 70 единиц, что связано с координационными изменениями бора по схеме $(\text{BO}_3)+\text{LiF} \rightarrow [\text{BO}_3\text{F}]\text{Li}$. Второй особенностью приведенной кривой является резкое увеличение зависимости ТКЛР при содержании фторида более 30 мол%, Такое явление объясняется обратным переходом

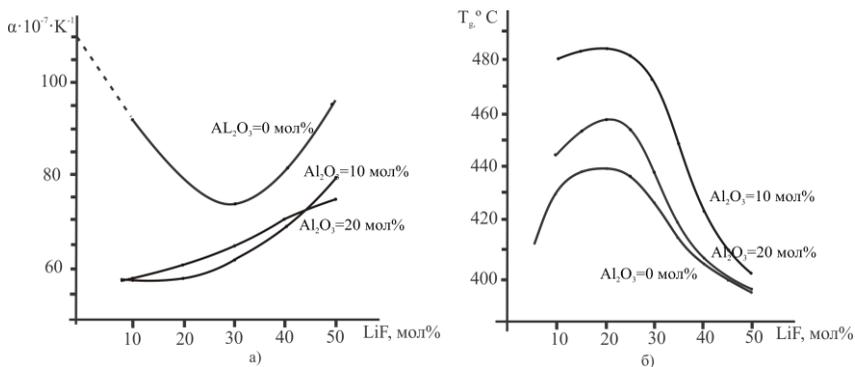


Рис.8 Зависимость зависимости ТКЛР и температуры стеклования (T_g) стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ по разрезам $\text{Al}_2\text{O}_3=0, 10, 20$ мол % от состава

части бора в трехкоординированное состояние и разрывом пространственной структуры стекла.

Данное явление обнаруживается на кривой изменения ТКЛР стекол с содержанием $Al_2O_3 = 10$ мол% и проявляется слабо выраженным минимумом в области содержания до 15 мол% LiF. Следовательно, помимо координационных переходов при увеличении концентрации фторида происходит также разрыв пространственной сетки стекла с образованием немостиковых атомов кислорода или фтора на группировках BO_3F , AlO_3F , и, по-видимому, эти особенности являются причиной S-образного изменения кривой α в зависимости от состава для стекол с 20 мол% Al_2O_3 . Высокими значениями ТКЛР и низкими значениями T_g отличаются стекла системы B_2O_3 -LiF, что связано с образованием $B(O,F)_4$, $Li(O,F)_4$ и $Li(O,F)_6$ с немостиковыми атомами фтора, характеризующимися низкими значениями энергии единичных связей.

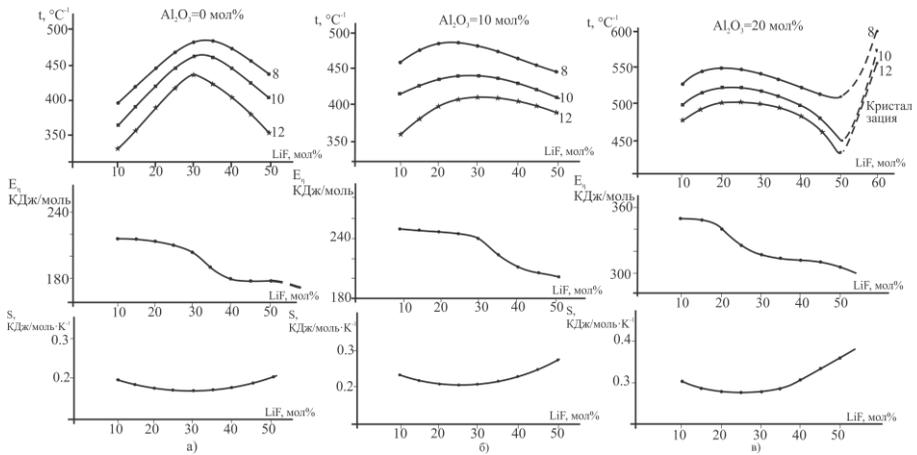


Рис.9 Изокомы $\lg\eta=12,10,8$; E_η и S_η в области размягчения стекол системы B_2O_3 - Al_2O_3 -LiF по разрезу $Al_2O_3=0, 10, 20$ мол%

Изучение вязкости и энергетических параметров вязкого течения исследованных стекол проведены по бинарному разрезу B_2O_3 -LiF и по разрезам 10 и 20 мол% Al_2O_3 . Результаты изучения вязкости в интервале температур размягчения (10^8 - 10^{12} Па·с) и энергетических параметров вязкого течения представлены на рис. 9. Видно, что в системе B_2O_3 -LiF введение LiF в боратную основу до определенной концентрации приводит к увеличению вязкости и энергетических параметров вязкого течения. Плавное увеличение вязкости и энергии активации вязкого течения свидетельствует о постепенном увеличении прочности сочленения структурных групп, связанных с увеличением координационного числа бора. Появление Al_2O_3 в системе, образующего структурные группировки $Al(O,F)_4$, способных к трехмерному сочленению с боратными оксифторидными группировками, существенно компенсирует деполимеризацию структуры стекла, возникающую при введении и увеличении в системе фторида лития.

Повышение $\lg \eta$ и E_{η} стекол происходит до определенной концентрации вводимого LiF, т.к., при соотношении $\text{LiF}/\text{B}_2\text{O}_3=1/2$ резко замедляется образование BO_4 , и, следовательно, уменьшается также пространственная связность структурных групп. При более высоком содержании LiF в бинарной системе происходит деполимеризация длинных боратных группировок с образованием концевых связей B-F и B-O-Li. Следовательно, химическая связь структурных единиц становится значительно слабее, что отражается на уменьшении свободной энергии активации вязкого течения и на уменьшении температур соответствующей вязкости 10^{12} Па·с.

Введение LiF до определенной концентрации уменьшает значение энтропии активации вязкого течения (S_{η}), практически не меняя значение E_{η} . Следовательно, увеличение концентрации BO_4 групп в структуре стекла способствует пространственной связности структурных мотивов. Симпатный ход изменения E_{η} и S_{η} в области содержания 30-50 мол% LiF и их относительно низкие значения указывают о преобладании структурных группировок, содержащих слабо поляризуемые концевые ионы (F^- , Li^+) с одновременным увеличением пространственной связности этих группировок.

Исследование вязкости и энергетических параметров вязкого течения по разрезам 10, 20 моль% Al_2O_3 (рис 9б, 9в), показывает, что характер изменения кривых аналогичен, что дает возможность предположить наличие одинаковых механизмов

вязкого течения в этих стеклах при увеличении концентрации LiF.

При рассмотрении энергии активации стекол всех исследованных систем видно, что изменение с введением фторида носит ступенчатый характер, что указывает на микролик-вационную структуру исследованных стекол.

Щелочесборатные стекла отличаются низкими значениями микротвердости, а механизм разрушения стекол отличается от хрупкого разрушения, и предел текучести стекол достигается раньше предела прочности.

На рис. 10 представлена зависимость микротвердости стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ по разрезам $\text{Al}_2\text{O}_3=0, 10, 20$ мол%, и ситаллизированных стекол по разрезу $\text{Al}_2\text{O}_3=20$ мол%. Видно, что кривая микротвердости в

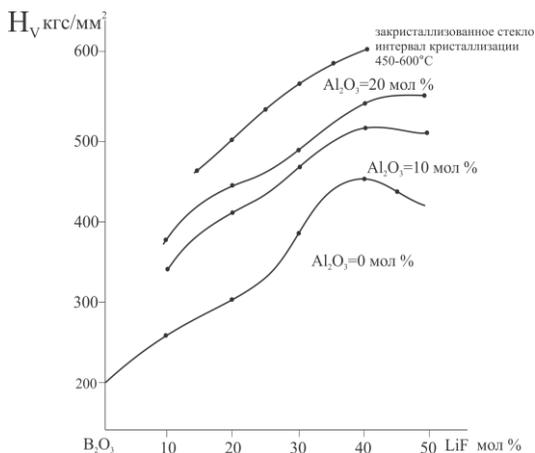


Рис. 10 Зависимость микротвердости стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ по разрезам $\text{Al}_2\text{O}_3=0, 10, 20$ мол%, и ситаллизированных стекол по разрезу $\text{Al}_2\text{O}_3=20$ мол%.

зависимости от состава проходит через максимум в области 35-45 мол% вводимого LiF, что объясняется снижением количества BO_4 групп.

В области высокого содержания фторида наблюдается снижение значений микротвердости, что свидетельствует об образовании ослабленных концевых связей в стекле. Введение Al_2O_3 в боратную матрицу стекла способствует дополнительному сшиванию пространственного каркаса, в результате которого значительно возрастает микротвердость стекол. Значения микротвердости (H_V) закристаллизованных стекол на

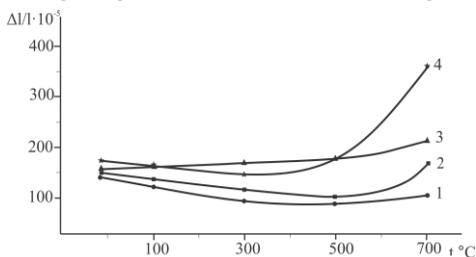


Рис. 11 Относительные удлинения закристаллизованных стекол: 1- 650°C, 2ч; 2- 650°C, 4ч; 3- 700°C, 2ч; 4- 700°C, 6ч

увеличением времени термообработки значения относительных удлинений стеклокристаллов уменьшаются.

Однако при длительной термообработке (700°C, выдержка 6 час, кр.4) значения $\Delta l/l$ закристаллизованного образца резко увеличиваются, что связано с увеличением количества стеклофазы в стеклокристалле при высоких температурах термообработки.

Управляя процессами кристаллизации стекла на стадии выделения $LiAl_2B_2O_6F$ и $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$, отличающихся высокой анизотропностью, приводящей как к увеличению микротвердости, так и к снижению ТКЛР ($15 - 30 K^{-1}$).

С целью выявления зависимости между склонностью структуры к микроликвации и фотохромными свойствами были исследованы стекла, в которых, изменялось соотношение боратных и алюминатных групп, ответственных за образование микроликвационной структуры. Наиболее высокие показатели свойств получены для фотохромных стекол на основе галогенидов серебра.

25-30% выше исходных стекол. Можно предположить, что выделение анизотропной кристаллической фазы $LiAl_2B_2O_6F$, отличающейся низким значением ТКЛР, способствует образованию сжимающего напряжения в стеклокристалле и тем самым увеличивает его микротвердость.

На рис. 11 представлена зависимость относительного удлинения закристаллизованного стекла состава B_2O_4 -40мол%, Al_2O_3 -30мол%, LiF -30 мол% в разных режимах термообработки. Как видно из приведенных кривых, ход изменения значений $\Delta l/l$ практически одинаков, с

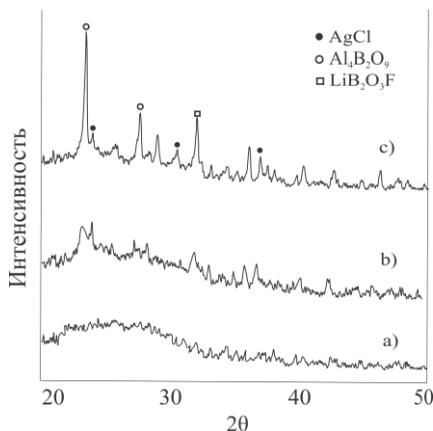


Рис. 12 Изменения интенсивности дифракционных пиков термообработанных стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$: а) исходное стекло, содержащее 70% B_2O_3 . термообработанное стекло при б)580°C с) 620°C (выдержка 2 часа)

Спектральная чувствительность соединений AgCl лежит в области от 300 до 600 нм. Предельная растворимость AgCl в исследованных стеклах определялась визуально по появлению опалесценции.

В синтезированных нами фотохромных стеклах в качестве светочувствительного компонента было введено в стекло 0,15 мас.% AgCl , а в качестве сенсibilизатора - 0,02 мас.% Cu_2O и их соотношение в стекле оставалось постоянным для всех составов. Стекля варились в электрической печи в корундовых тиглях и после

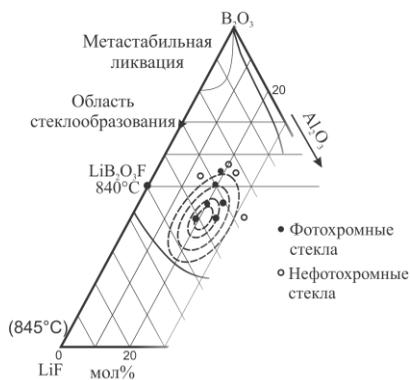


Рис. 13 Область фотохромизма в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$

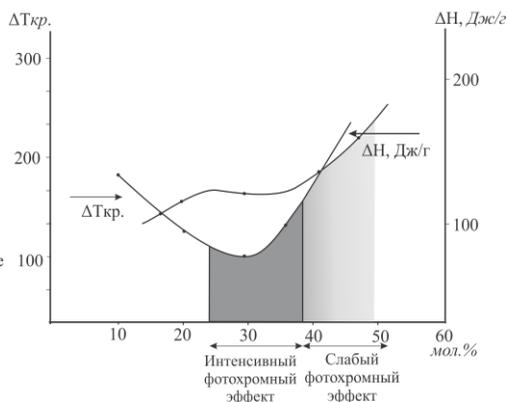


Рис. 14. Зависимости $\Delta T_{кр}$ и $\Delta H_{кр}$ кристаллизации стекол по разрезам $\text{Al}_2\text{O}_3=20$ мол. %

выработки получены прозрачные стекла, обладающие устойчивыми, но слабо выраженными фотохромными свойствами.

На рис. 12 приведены рентгенограммы исходного и термообработанного стекла. Видно, что исходное стекло рентгено-аморфно, несмотря на его микроликвационную структуру. При низкотемпературной обработке заметны дифракционные максимумы образовавшихся кристаллов. Помимо основной кристаллической фазы, выделявшейся во время кристаллизации, выявляются максимумы характерные хлориду серебра. При более длительной термообработке наблюдается усиление этих максимумов, что связано с ростом кристаллов и их стабилизацией. Следовательно, микроликвация однозначно способствует выделению микрокристаллов AgCl , за счет образования новых поверхностей раздела фаз.

Глава пятая посвящена результатам разработки стекол практических составов и технологий разработанных фотохромных стекол и стеклокристаллических материалов. Одной из основных задач при изучении фазового разделения стекол для получения фотохромного эффекта было выяснение возможностей описания процесса в начальной стадии при выделении галоген содержащей фазы.

На рис. 13 приведена область фотохромизма в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$. Из рисунка видно, что фотохромные стекла получают в области метастабильного расслаивания системы, и следовательно, выделение светочувствительной фазы

происходит на границе раздела. Одновременно видно, что область фотохромизма несколько уже, чем область метастабильной ликвации.

Результаты исследования интервала кристаллизации и теплоты кристаллизации стекол по разрезу 20% Al_2O_3 приведены на рис. 14.

Исследования стекол и стеклокристаллических материалов системы B_2O_3 - Al_2O_3 - LiF показали, что полученные ситаллы отличаются относительно низкими значениями ТКЛР ($40 - 45 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), низкой температурой стеклования ($400 - 420^\circ\text{C}$), высокими значениями микротвердости ($540\text{-}550 \text{ кгс/мм}$) и высокими показателями пропускания ($80.0 - 82.0 \%$). Из сказанного можно сделать заключение, что на литой содержащей алюмообратной основе можно разрабатывать фотохромные ситаллы, прозрачные в видимой области спектра.

Исходя из многократных исследований выявлено, что стекла, синтезированные на основе разреза 20% Al_2O_3 , имеют приблизительно одинаковые фотохромные свойства. Вместе с тем, можно констатировать, что помимо метастабильного расслаивания большое значение имеет соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiF}$, что, по-видимому связано с увеличением размеров межтетраэдрических пустот, при координационных переходах, способствующих протеканию окисно-восстановительных процессов между AgCl и Cu_2O .

Исследования области стеклообразования, диаграммы состояния в этой области системы B_2O_3 - Al_2O_3 - LiF позволили выбрать оптимальные составы стекол, расположенных в области микроликвации. Фотохромный эффект был получен при введении в состав стекол хлорида серебра и оксида меди.

Таблица 1

Характеристики разработанных стекол и стеклокристаллических материалов

Наименование характеристик	1	2	3
Температура варки, $^\circ\text{C}$	1350	1350	1300
ТКЛР, 10^{-7} K^{-1}			
Стекло	61.5	64.0	67.0
Ситалл	40.0	42.0	45.0
Температура стеклования, $^\circ\text{C}$	400	420	410
Температура первой ступени термообработки, $^\circ\text{C}$	470	450	450
Температура второй ступени термообработки, $^\circ\text{C}$	600	580	580
Микротвердость, МН/мм^2	5600	5500	5400
Пропускание ($d=1 \text{ мм}$) 500 нм	81.0	82.0	82.0

Предлагаемые стекла и стеклокристаллические материалы имеют двухступенчатую температуру термообработки, что обеспечивает высокую механическую твердость и термостойчивость, низкие значения ТКЛР, высокую прозрачность в видимой и УФ области спектра. Обеспечение относительно низкой температуры варки, а также двухступенчатая температура термообработки, уменьшает

разложение огнеупоров, увеличивая их срок действия, одновременно уменьшая тепловые и экономические расходы, следовательно, уменьшая себестоимость разработанных стекол и стеклокристаллических веществ.

Стеклокристаллические материалы синтезируются без использования дополнительных катализаторов.

С помощью регулирования процесса образования центров кристаллизации, разработаны прозрачные наностеклокристаллические материалы с размером кристаллов 10-100нм, которые можно использовать в качестве оптических усилителей и лазерных элементов, в производстве прозрачных фотохромных ситаллов. На основе выполненных исследований разработано стекло, на основе которого направленной двухступенчатой термообработкой, получены фотохромные ситаллы. В таблице 1 приведены свойства разработанных стекол и стеклокристаллического материала.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые была исследована область стеклообразования системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ и диаграмма состояния в этой области, и выявлены области метастабильной ликвации.
2. Теоретически обосновано, и практически установлено получение новых прозрачных стеклокристаллических материалов с фотохромными свойствами на основе системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ в микроликвационной области.
3. Выявлено, что введение фторида в исследованную систему расширяет область стеклообразования, что связано с увеличением количества оксифторидных группировок и их оптимальной упаковкой.
4. В трехкомпонентной системе выявлено образование инконгруентно плавящегося соединения $LiAl_2O_3B_2O_6F$, что свидетельствует о расположении иона фтора в каркас образующих BO_3F и AlO_3F группах.
5. Показано, что ввод LiF до 30 мол % приводит к координационным изменениям $BO_3 \leftrightarrow BO_3F$, $AlO_6 \leftrightarrow AlO_3F$, частичному образованию $Li(O,F)_4$ групп и их внедрению в анионный каркас стекла.
6. Показано, что имеющиеся на кривых свойство-состав перегибы и экстремумы связаны с алюмоборной аномалией в структуре стекла (координационными изменениями) с приоритетным образованием AlO_3F .
7. Показано, что наличие микроликвации, которая способствует образованию фотохромного эффекта при наличии активатора, не является основным необходимым условием. Фотохромный эффект, зависит также от оптимального распределения металлических ионов-активаторов в межтетраэдрическом объеме структуры стеклообразного материала.

Список научных работ, опубликованных по теме диссертации

1. Матевосян А., Арутюнян Н., Князян Н. Структурные преобразования в литийсодержащих боралюминатных стеклах при термической обработке // Сборн. матер. ГИУА .-Ереван, 2006.-С.82-85.
2. Матевосян А.Б., Арутюнян Н.М., Князян Н.Б. Фазовое разделение и фотохромные свойства фторсодержащих щелочесодержащих стекол// Вестник ГИУА, Выпуск 15, N1, 2012.-С.68-76

3. Матевосян А.Б. Фотохромные стекла на основе оксифторидной системы B_2O_3 - Al_2O_3 -LiF //Армянский химический журнал, Т. 69 №4, 2016. –С.446-456
4. Матевосян А.Б., Гаспарян Л., Князян Н.Б. Влияние состава и структуры стекла на фотохромные свойства стекловидных материалов системы LiF- Al_2O_3 - B_2O_3 // Журнал «Химическая технология», Москва, №12, 2016. –С. 544-548.
5. Матевосян А.Б. Разработка фотохромных стекол и стеклокристаллических материалов на основе системы B_2O_3 - Al_2O_3 -LiF // Вестник НПУА, №1, –С. 18-26
6. Матевосян А.Б. Свойства и структура ликвирующих стекол системы LiF- Al_2O_3 - B_2O_3 // Сборник материалов II Международной конференции по химии и химической технологии. – Ереван, 13-17 сентября, 2010. –С.123-125.
7. ՀՀ Արտոնագիր № 2428 А: Ապակի ապակեբյուրեղային նյութեր: Ա. Մաթևոսյան, Ն.Մ. Հարությունյան, Ն.Բ. Կնյազյան: Գյուտերի հայտեր: Պատոնական տեղեկագիր, 2010

ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ ԱՆՆԱ ԲԵՆԻԱՄԻՆԻ

ԲՈՐԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՄԱՆ ԵՎ ՄԻԿՐՈՇԵՐՏԱԿՈՐՄԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ԵՎ ՑԱՏՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ և ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄ

ԱՍՓՈՓԱԳԻՐ

Լուսատեխնիկայի և օպտիկական սարքաշինության զարգացումը պահանջարկ է առաջացնում ֆունկցիոնալ նշանակության ապակիների և ապակեբյուրեղային նյութերի ստեղծմանը, որոնք կառանձնանան բարելավված ֆիզիկաքիմիական հատկություններով և շահագործան երկարակեցությամբ: Դրանց շարքին են պատկանում ֆոտոքրոմային ապակիները, որոնք լայնորեն կիրառվում են, որպես, լուսազգայուն, ֆիլտրող, պաշտպանիչ և գրանցող նյութեր: Առավել հեռանկարային են թափանցիկ ֆոտոսիտալները, որոնք ստացվում են որոշակի բաղադրության ապակիների ուղղորդված բյուրեղացմամբ և առանձնանում բարձր լուսազգայնությամբ, մեկանիկական և ջերմային հատկություններով, քիմիական կայունությամբ:

Աշխատանքի նպատակն է ուսումնասիրել ապակեգոյացման և բյուրեղացման երևույթները $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ համակարգում, բացահայտել դյուրահալ էվտեկտիկ բաղադրությունները, բյուրեղային ֆազերի բյուրեղացման դաշտերը, միկրոլիկվացիայի տիրույթը, հատկություն-բաղադրությունների փոխկապակցվածությունը: Մշակել դյուրահալ, թափանցիկ և ֆոտոքրոմային սիտալներ, ԳԸԶԳ ցածր արժեքներով և բարձր մեխանիկական հատկություններով:

Հաշվի առնելով, որ երկու ապակոգոյացնող օքսիդների՝ B_2O_3 և Al_2O_3 , առկայությամբ մոդիֆիկատոր կատիոնի ներմուծումը բերում է կոորդինացիոն վիճակի փոփոխության և համակարգում միկրոլիկվացիայի առաջացմանը, որպես ուսումնասիրությունների հիմք ընտրվել է $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ համակարգը: Առաջին անգամ ուսումնասիրվել են համակարգի ապակեգոյացման և վիճակի դիագրամները, որոշվել միացությունների բյուրեղացման դաշտերը, դյուրահալ էվտեկտիկ բաղադրությունները, պարզվել է դրանց փոխկապակցվածությունը:

Հետազոտված համակարգն աջանձնանաում է դյուրահալությամբ ($T_i \approx 850-1200^\circ C$) և ապակեգոյացման լայն տիրույթով: Բացահայտված է միկրոլիկվացիայի առկայությունը 30-50 մոլ % LiF պարունակող ապակիներում: Պարզված է նոր բաղադրության ինկոնգրուենտ հալվող՝ $LiAl_2O_3B_2O_6F$ միացության առաջացումը և հաստատված է կոնգրուենտ հալվող LiB_2O_3F ($t=840^\circ C$) միացության առաջացումը բինար համակարգում: ԴԹԱ, ՌՖԱ և ԻԿ-սպեկտրոսկոպիական հետազոտությունների միջոցով պարզվել է, որ ապակիների կառուցվածքը

ձևավորվում է հիմնական BO_3 , $\text{Al}(\text{O},\text{F})_4$, $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$ և մոդիֆիկատոր կատիոնի օքսիֆտորիդային $\text{Li}(\text{O},\text{F})_4$ և $\text{Li}(\text{O},\text{F})_6$ խմբերից, որոնք նպաստում են ապակեգոյացման տիրույթի ընդլայմանը:

Հետագոտվել են ապակիների ֆիզիկաքիմիական հատկությունները և դրանց կախվածությունը բաղադրությունից: Հատկություն-բաղադրություն կախվածությունների կորերում առկա բեկումները մեկնաբանված են Al^{3+} և B^{3+} -ի կոորդինացիոն փոփոխություններով և ապակու տարածական ցանցի կապվածության աստիճանով: Պարզված է, որ 25 մոլ % և ավելի ֆտորիդի ներմուծումը բերում է ապակիների խտության ($2.02\text{-}2.45\text{գ/սմ}^3$), ԳԸՋԳ-ի ($55\text{-}85\cdot 10^{-7}\text{Կ}^{-1}$) կտրուկ աճի և ապակեացման ջերմաստիճանի ($480\text{-}400^\circ\text{C}$) ու մածուցիկության արժեքների նվազման: Դա բացատրվում է ապակու կառուցվածքում երկու համատեղ ընթացող պրոցեսների համատեղ ադիտիվ ազդեցությամբ՝ կոորդինացիոն փոփոխություններով, որոնք նպաստում են կառուցվածքի խտացմանը, և երկրորդը՝ վերջավոր կապերի առաջացմամբ: Ապակիների մածուցիկության ակտիվացման էներգիայի E_a ($300\text{-}350$ ԿՋ/մոլ) բարձր և էնտրոպիայի S_a ($250\text{-}380$ ԿՋ/մոլ·Կ) համեմատաբար ցածր արժեքները վկայում են կառուցվածքային խմբերի միջև կապերի ամրության և ցանցի եռաչափության մասին:

Սպեկտրալ բնութագրերի ուսումնասիրություններով պարզված է, որ ֆոտոքրոմային հատկություններով թափանցիկ սիտալներ ստանալու համար ապակիների միկրոդիկվացիոն կառուցվածքը չի հանդիսանում միակ անհրաժեշտ պայմանը՝ մեծ դեր է խաղում նաև ապակու մոլյար ծավալի արժեքը՝ միջտետրաէդրային ազատ ծավալը: Պարզվել է, որ ստացված ֆոտոքրոմային ապակիների ջերմային մշակման ժամանակ որպես առաջնային բյուրեղային ֆազեր անջատվում են $\text{LiAl}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ և AgCl :

Մշակված է ֆոտոքրոմային ապակեբյուրեղների ստացման երկաստիճանային բյուրեղացման ռեժիմ, որի միջոցով կարելի է կարգավորել սինթեզված նյութում բյուրեղացման աստիճանը և ջերմաֆիզիկական հատկությունները: Ուղղորդված բյուրեղացմամբ սինթեզվել են թափանցիկ ապակեբյուրեղային նյութեր ԳԸՋԳ-ի ցածր արժեքներով ($40\text{-}45\cdot 10^{-7}\text{Կ}^{-1}$), ապակիացման ցածր ջերմաստիճանով ($400\text{-}420^\circ\text{C}$), միկրոկարծրության ($540\text{-}560$ կգ/մմ) և թափանցելության բարձր արժեքներով ($80.0\text{-}82.0\%$): Ստացված սիտալները կարելի է օգտագործել որպես ֆիլտրող և բարձրջերմաստիճանային լուսազգայուն պաշտպանիչներ էլեմենտներ:

Մշակված է ապակիների սինթեզի և հետագա ջերմամշակման տեխնոլոգիական ռեժիմները:

INVESTIGATION OF THE B_2O_3 - Al_2O_3 -LiF SYSTEM VITRIFICATION AND
MICROSEPARATION PHENOMENA AND DEVELOPMENT OF LOW-TEMPERATURE
GLASSES AND GLASS-CRYSTAL MATERIALS

SUMMARY

The development of lighting and optical instrument engineering requires creating glasses of functional significance and glass-crystal materials which will have improved physicochemical properties and maintenance longevity. These include the photochrome glasses which are widely used as a light-sensitive, filtering, protective and registering materials. More prospective are transparent photoglass ceramics obtained by purposeful crystallization of certain composition glasses and are distinguished by high light sensitivity, mechanical and thermal properties and chemical stability.

The goal of dissertation is to study the glass-formation and crystallization phenomena in the B_2O_3 - Al_2O_3 -LiF system, reveal the low-melting eutectic compositions, the crystallization fields of the crystal phases, the microliquation range, the relationship of property compositions, as well as to develop low-melting transparent and photochrome glass ceramics with low values of TFLE and high mechanical properties.

Taking into consideration the fact that in the presence of two glass-forming oxides B_2O_3 and Al_2O_3 , the introduction of the modifier-cation leads to the change in the coordination state and the emergence of microliquation in the system, the B_2O_3 - Al_2O_3 -LiF system has been taken as a basis for investigations. For the first time, the diagrams of the system glass-formation and state have been studied, the crystallization fields of the compounds, the low-melting eutectic compositions have been determined, their interrelationship has been revealed. The investigated system is distinguished by low-melting property ($T_L \approx 850$ - $1200^\circ C$) and a wide range of glass-formation. The existence of microliquation is revealed in glasses containing 30-50 mol% LiF. The emergence of the incongruent-melting $LiAl_2B_2O_6F$ compound of new composition has been revealed and the emergence of the congruent-melting compound LiB_2O_3F ($t = 840^\circ C$) in the binary system has been established. By the DTA, X-ray analysis, IR spectroscopic investigations, it has been revealed that the structure of glasses is mainly formed from BO_3 , $Al(O,F)_4$, $B(O,F)_4$ and the modifier-cation oxide-fluoride $Li(O,F)_4$ $Li(O,F)_6$ groups which favour the expansion of the glass-formation range.

The glasses physicochemical properties and their dependence on the composition have been investigated. The refractions, existing in the property-composition relationship curves are explained by the Al^{3+} Li B^{3+} coordinate changes and the connection degree of the glass spatial net. It is revealed that the introduction of fluoride of 25 mol% and more leads to a sharp increase in the glass density (2.02 - 2.45 gr/cm^3), the TFLE (55 - $85 \cdot 10^{-7} K^{-1}$) and a decrease in the vitrification temperature (480 - $400^\circ C$) and the viscosity barriers. This is explained by the coordinate changes under the joint additive impacts of the two processes going on simultaneously in the glass structure, favouring the structure concentration, as

well as by the emergence of finite relations. The high activation energy of the glass viscosity $E\eta$ (300-350 KJ/mol) and the relatively low values of entropy $S\eta$ (250-380 KJ/mol·K) show the strength of the bonds of the structural groups and the three-dimensionality of the net.

By investigating the spectral characteristics, it has been revealed that to obtain transparent photoglass, it has been revealed that to obtain transparent photoglass ceramics possessing photochrome properties, the microliquation structure of glasses is not the only necessary condition. Here the molar volume of the intertetrahedral free space of the glass also plays an important role. It has been revealed that at heat treatment of photochrome glasses, $\text{LiAl}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ и AgCl are released as primary crystal phases.

A two-degree crystallization regime has been developed for obtaining photochrome crystals by means of which the crystallization degree and the thermal-physical properties in the synthesized material can be regulated. By purposeful crystallization, transparent glass-crystal materials with low values of TFLE ($40-45 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$), low temperature of vitrification (400-420°C), high values of microhardness (540-560 kgf/mm) and transparency (80.0 –82.0%) have been synthesized. The obtained glass ceramics can be used as filtering and high-temperature light-sensitive protective elements.

The technological regimes for glass synthesis and further heat treatment have been developed.